第30卷 第7期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 7
2016 年 7 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH July 2016

石墨化改性晶须状碳纳米管及其电容特性*

聂艳艳 孙晓刚 蔡满园 吴小勇 刘珍红 岳立福

(南昌大学机电工程学院 南昌 330031)

摘 要 用CVD法合成晶须状碳纳米管(WCNTs), 对其进行石墨化纯化处理。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱和热重分析(TGA)对其进行表征。以纤维素为基体材料, WCNTs为功能材料, 将分散好的WCNTs与纸纤维混合, 抽滤制成WCNTs复合纸, WCNTs复合纸的电导率由石墨化前14.1 S/m提升到石墨化后325.1 S/m。采用两电极体系, 以1 mol/L $LiPF_6$为电解液, 通过循环伏安及恒流充放电方法来研究WCNTs复合纸为极片的超级电容器性能, 在扫描速率为1 mV/s时, 石墨化WCNTs复合纸电极的比容量达到90 F/g。在电流密度为800 mA/g时, 比能量和比功率分别为21.3 Wh/kg和2.1 kW/kg, 表现出良好的超级电容器性能。

关键词 复合材料, 碳纳米管, 石墨化, 复合纸, 超级电容器

分类号 O646 文章编号 1005-3093(2016)07-0538-07

Graphitized Whisker-like Carbon Nanotubes as Electrodes for Supercapacitors

NIE Yanyan SUN Xiaogang** CAI Manyuan WU Xiaoyong LIU Zhenhong YUE Lifu

(School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

*Supported by Jiangxi Education Bureau Program No. KJLD 13006 and Program of Jiangxi Scientific and Technological Bureau Nos. 2012ZBBE50012 & 20142BBE50071.

Manuscript received December 20, 2015; in revised form March 25, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13879159026, E-mail: xiaogangsun@163.com

ABSTRACT Whisker-like carbon nanotubes (WCNTs) were produced by chemical vapor deposition (CVD) and then purified by graphitization at high temperature. The WCNTs were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and thermogravimetric analysis (TGA). Water suspension consisted of WCNTs as functional material and cellulose fibers as matrix was prepared by speed-cutting procedure, and then WCNTs containing composite papers were prepared with the above suspension by vacuum filtration. The conductivity of the composite papers increased from 14.1 S/m to 325.1 S/m after incorporation of the graphitized WCNTs. A supercapacitor cell with two-electrodes was constructed with 1 mol/L $LiPF_6$ as electrolyte. The electrochemical performance of supercapacitor was examined by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The results indicated that the supercapacitor has a maximum capacitance of 90 F/g by a scan rate of 1 mV / s. The specific energy and specific power reached 21.3 Wh/kg and 2.1 kW/kg respectively by a current density of 800 mA/g. These showed an excellent application prospect of the modified carbon nanotubes for supercapacitors.

KEY WORDS composite materials, whisker-like carbon nanotubes, graphitization, composite paper, supercapacitor

超级电容器作为一种新型储能器件[1], 具有良好的环境友好性, 同时其具有寿命长, 污染小, 高的比功率, 近年来吸引了大批科学家的关注。碳纳米管自从1991年[2]被发现以来, 由于具有优异的力学性能[3, 4]、热学性能[5]、导电性能[6], 而成为科学家研究的热点。碳纳米管是理想的复合材料添加相[7, 8], 具有高达1000以上的长径比, 同时由于sp^2轨道杂化形成大量离域π电子, 导电性能优异。但是实际生产过程中生产的碳纳米管都会残留一部分的催化剂杂质, 以及一些无定形碳, 这些杂质的存在限制了碳纳米管的使用, 目前碳纳米管的纯化方法主要是混酸[9, 10]和高

* 江西省教育厅项目KJLD13006和江西省科技厅科研项目2012ZBBE50012和20142BBE50071资助。

2015年12月20日收稿初稿; 2016年3月25日收到修改稿。

本文联系人: 孙晓刚, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.746

温蒸发法[11], 混酸处理的同时去除了绝大多数的无定形碳及金属颗粒, 但处理过程繁琐, 污染严重, 同时也引入了一些官能团[12], 这些官能团的存在对碳纳米管的结构造成一定的破坏, 从而对性能会产生一定的影响。本实验采用的是对碳纳米管进行高温石墨化处理的方法来达到纯化的效果, 在石墨化的同时, 金属催化剂发生蒸发, 碳纳米管不会遭到破坏, 同时结晶度和导电性提高, 有望应用在超级电容器上。

随着科技的不断进步, 移动电子设备不断提出轻、薄、小的要求, 柔性储能器件便进入了人们的视线, 在柔性储能器件中碳纳米管[13-15]展现出了优异的特性。纸是一种很好的柔性基底材料, 来源广泛, 具有多孔的结构, 在电池领域具有很好的应用前景。Hu 等[16]通过直接涂覆SWCNT分散液, 获得了高达200 F/g的比电容。Kang等[17]用碳纳米管和MnO_2混合制备了一种柔性导电纸, 该导电纸的比容量达到540 F/g。本文采用原生纸浆为基体, 石墨化的WCNTs作为导电剂, 通过真空抽滤的方法制备WCNTs复合纸, 研究石墨化WCNTs复合纸的超级电容器性能。

1 实验方法

1.1 实验材料与仪器

WCNTs, 乙醇(C_2H_5OH, 纯度大于等于99.7%), 苯(C_6H_6, 纯度99.99%), 二茂铁($C_{10}H_{10}Fe$, 纯度大于等于95%), 噻吩(C_4H_4S, 纯度大于等于99%), 氢气(H_2, 纯度99.99%), 氮气(N_2, 纯度99.99%), 十二烷基硫酸钠(SDS), 蒸馏水。

超声清洗器KQ-3200(江苏昆山市超声仪有限公司); 鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器厂); 行星式球磨机(长沙天创粉末技术有限公司); FM300实验室高剪切分散乳化机(上海弗鲁克公司); FA25实验室高剪切分散乳化机(上海弗鲁克公司); 上海辰华电化学工作站630E; 新威电池测试柜(CT-3008W-5V5A-S4); 电子天平JA1003(天津市天马仪器厂); 扣式电池切片机T-06(深圳市科晶智达有限公司)。

1.2 WCNTs复合纸的制备及其电池组装

采用化学气相沉积法(CVD)制备WCNTs, 以二茂铁作为催化剂, 噻吩作为添加剂, 苯作为碳源, 按一定比例混合均匀, 将炉膛升温至1200℃, 升温期间不断通入N_2, 将混合液与H_2以一定速率喷入炉中, 待反应结束后, 取出生长的WCNTs。

WCNTs石墨化处理, 将生长的WCNTs放在石墨坩埚炉, 置于石墨化炉中, 对其进行抽真空。以10℃/min升温至2800℃, 保温24 h, 缓慢冷却, 取出石墨化的WCNTs。

适量WCNTs在行星式球磨机中以200 r/min球磨2 h, 称取球磨后的WCNTs 0.5 g, 分散剂(SDS) 0.080 g, 蒸馏水100 mL, 适量的无水乙醇, 超声20 min, 然后在FA25高速剪切机上以10000 r/min剪切120 min, 制成WCNTs分散液。将原生木浆0.5 g(报纸、纸巾、书本等)加入到1000 mL蒸馏水中, 在高速剪切机上以3000 r/min剪切1 h制成纸浆悬浮液, 将WCNTs分散液与纸浆悬浮液混合, 在高速剪切机上以5000 r/min高速剪切1h, 抽滤制成WCNTs复合纸, 图1e, f为制作的柔性WCNTs复合纸, 纸直径150 mm, 厚度0.5 mm。放入真空鼓风干燥箱于100℃干燥12 h, 取出在切片机上切片, 极片在电子天平上称重, 在Ar保护气体手套箱中按电极、隔膜(Celgard2400 聚丙烯微孔膜)、电极的方式组装成纽扣电池。

1.3 表征和分析测试

采用配置了能谱仪(EDS)的环境扫描电子显微镜FEI Quanta 200观察样品形貌; 多功能X-射线衍射仪XRD DI SYSTEM表征样品相与相结构; 热重分析(TG/DTA, PYRIS DIAMOND); 拉曼光谱(Jobin Yvon, Labram-010); 表面电阻(数字式四探针测试仪St2258C); 电感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS, RD001180)测试样品含铁量; 麦克ASAP2460物理吸附仪测试样品的比表面积; 电化学性能测试为CHI630E型电化学工作站两电极测试体系, 采用的电解液为1 mol/L $LiPF_6$(溶剂碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)质量比为1:1), WCNTs复合纸电极循环伏安曲线的电位窗口为0~2.5V, 扫描速率1~100 mV/s, 恒流充放电曲线的电流密度100~800 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 WCNTs微观结构表征

图1a为本实验制备的WCNTs, 该碳纳米管呈直线状, 管壁光滑, 缺陷少, 直径在50~80 nm之间, 具有易分散、结晶度高的特点。图1b所示为未石墨化处理的WCNTs的TEM照片。碳原子排列无序, 整体结构模糊且不规整, 这是由于WCNTs内部存在应力, 导致各层之间位错严重。图1(c, d)所示为WCNTs石墨化之后的TEM照片, WCNTs具有明晰的一维、中空管状结构, 但其内径较小, 仅有3~5 nm, 管壁较厚。可以看到碳原子按层规整排列, WCNTs呈现出明晰的层状内部结构, 并可以清晰观察到层与层之间的间隙(约为0.34 nm), 主要归因于石墨化的高温处理, 随着温度的升高, WCNTs内部的应力得到释放, 消除了各层之间的位错。

图1 WCNTs SEM像、石墨化处理前后WCNTs TEM像及WCNTs复合纸像

Fig.1 SEM image of WCNTs (a), TEM images of raw WCNTs (b), and graphitized WCNTs (c) (d), the photos of WCNTs composite paper (e) (f)

2.2 WCNTs 复合纸性能表征

表1为两种WCNTs复合纸的电阻表征, 可以知, 石墨化和未石墨化WCNTs复合纸的表面电阻分别为6.2 Ω/sq、141.2 Ω/sq, 电导率依次为325.2 S/m、14.1 S/m。图2a, b为石墨化WCNTs复合纸的SEM照片, 以纸纤维为骨架, WCNTs缠缚在纸纤维上, 形成大量的孔状结构, 利用高速剪切的形式制备的WCNTs复合纸, WCNTs和纸纤维形成的是三维导电网络, 具有更好的导电特性, 这种结构更方便吸附更多的电解液, 增大活性物质与电解液的接触面, 从而具有更好的电池特性。

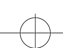
表1 石墨化与未石墨化WCNTs复合纸表面电阻和电导率

Table 1 Surface resistivity and conductivity of graphitized WCNTs and raw WCNTs composite paper

Sample	Surface resistivity /Ω•sq^{-1}	Conductivity /S•m^{-1}
Graphitized WCNTs paper	6.2	325.2
Raw WCNTs paper	141.2	14.1

2.3 XRD 和 Raman 分析

图3a所示为WCNTs石墨化前后的XRD谱图。



从图中可以看出, 石墨化处理前后, 样品的衍射峰均在 2θ为26°处, 择优取向是(002)晶面, 但是石墨化处理后的WCNTs的衍射峰变窄, 说明较不经石墨化处理的WCNTs, 石墨化高温处理后的WCNTs内部的碳原子排列更加有序规整, 结晶度提高, 这有利于材料的导电性, 与TEM(图1)测试结果一致。图3b为WCNTs石墨化前后的拉曼图谱, WCNTs有两个明显的峰, 分别对应于1348cm^{-1} D带和约1586cm^{-1}G带, D带峰与无定形碳的散射密切相关, 是由碳纳米管的无序性造成的, 而G带的振动与二维(平面)六角形晶格的sp^{2}成键原子有关, 通常用G带与D带的强度之比(I_G/I_D)来评价碳材料的石墨化程度。石墨化以后G带峰变高变窄, 同时G带峰与D带峰的比值变大, 说明石墨化后WCNTs具有高的石墨化程度, 另外, 在2750cm^{-1}处观察到一个尖锐的2D带峰, 进一步说明样品的结晶度高。

2.4 EDS分析

图4为非石墨化和石墨化WCNTs EDS谱图。

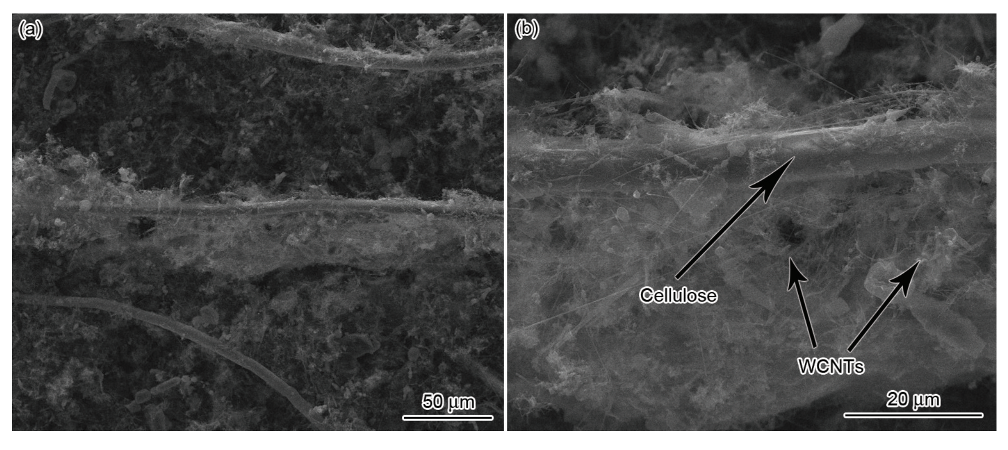
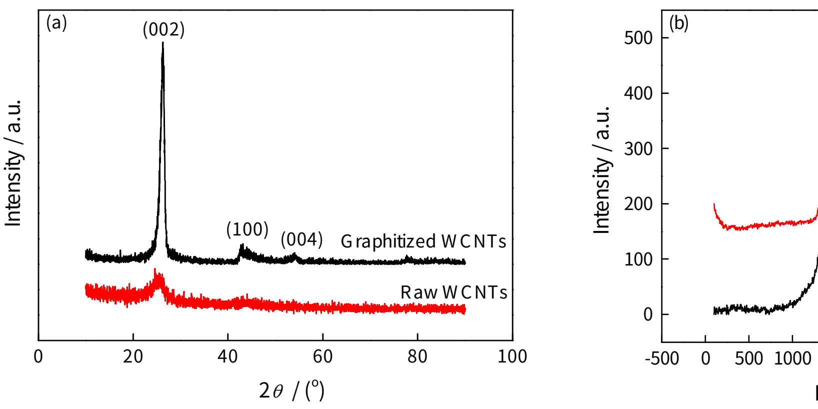


图2 石墨化WCNTs复合纸SEM像

Fig.2 SEM images of graphitized WCNTs composite paper at different magnifications: low magnification (a), high magnification (b)



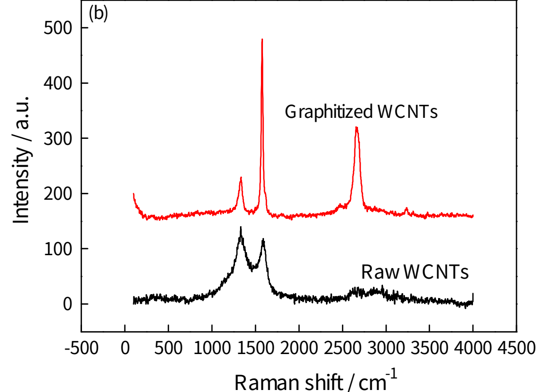


图3 石墨化处理前后的WCNTs XRD和Raman图谱

Fig.3 XRD (a), Raman (b) patterns of graphitized WCNTs and raw WCNTs

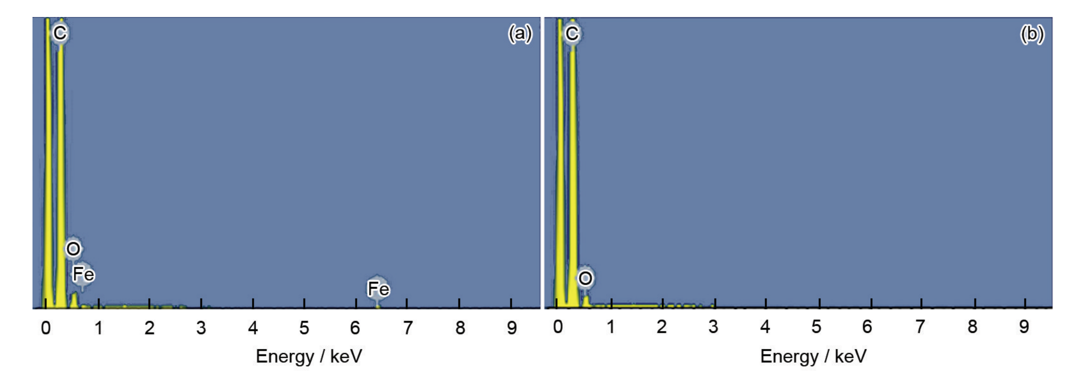


图4 石墨化处理前后WCNTs EDS图谱

Fig.4 EDS images of raw WCNTs (a) and graphitized WCNTs (b)

在非石墨化图谱中，出现了C、Fe和O峰，证明了含铁氧化物的存在，石墨化以后只出现了C峰和O峰，说明去除了含铁氧化物杂质。

2.5 热重分析(TGA)分析

图5a所示为未经石墨化处理的WCNTs的TGA图。图中蓝色线为WCNTs的失重曲线，黑色线为失重速率。可以看出，在500℃之前，WCNTs失重很少，仅为0.1%，主要是生产中产生的少量无定形碳，从550℃开始失重急速加剧，直到700℃时才出现稳定的平台，直到800℃平台依然存在且未发生改变。不能烧蚀的这13.0%即为WCNTs的杂质，主要为铁的氧化物，还可能包含一些未知的异质。图5b所示为石墨化处理后WCNTs的TGA图，可以看出，经过石墨化处理的WCNTs，在700℃开始出现较大的失重，相对于未石墨化WCNTs，说明具有更强的抗氧化能力，更好的热稳定性。850℃以后，杂质含量几乎为零，经等离子体质谱仪检测含Fe量为20 mg/kg，纯度接近100%(质量分数)。

2.6 循环伏安曲线测试

图6a, b分别为未石墨化与石墨化WCNTs复合纸电极的循环伏安曲线，电压窗口为0~2.5 V，曲线的扫描速率分别为1 mV/s, 5 mV/ s, 10 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s。图6a在0.5 V以下出现了一个还原峰，该峰的出现表明发生了Li^+嵌入，说明存在锂离子和双电层两种特性。由于非石墨化WCNTs含有更多的非晶结构，所以嵌入的电位更高，在1.5 V出现的峰代表Fe^0被氧化成Fe^{3+}的过程，该峰随着扫描速率增加，出现较大偏移，存在较大的不可逆特性。图6b在0.5 V以下出现的峰为Li^+在碳纳米管的嵌入峰，由于经过石墨化处理，碳纳米管的结晶度提高，嵌入电位更低。随着扫描速率的增加Li^+嵌入的更少，所以电压越低，因而出现峰值向左偏移。图6c为非石墨化与石墨化WCNTs复合纸电极比电容，单

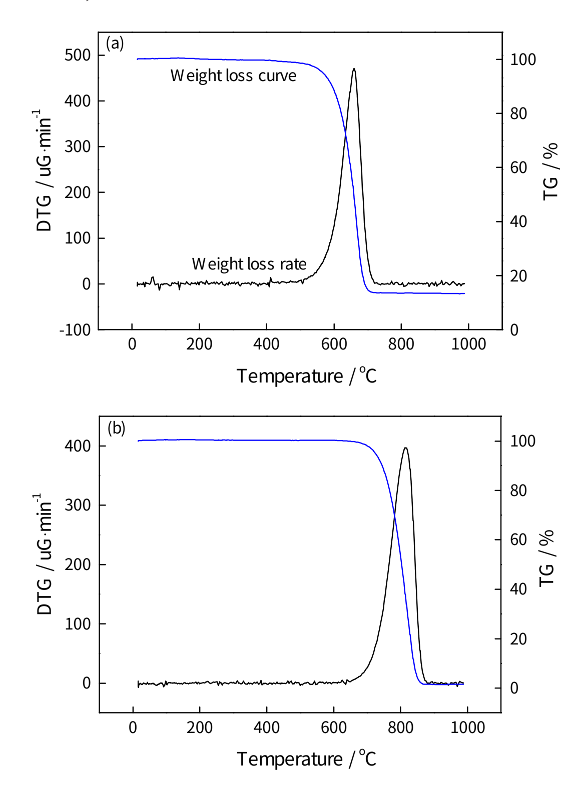


图5 石墨化处理前后WCNTs TGA图谱

Fig.5 TGA images of raw WCNTs (a) and graphitized WCNTs (b)

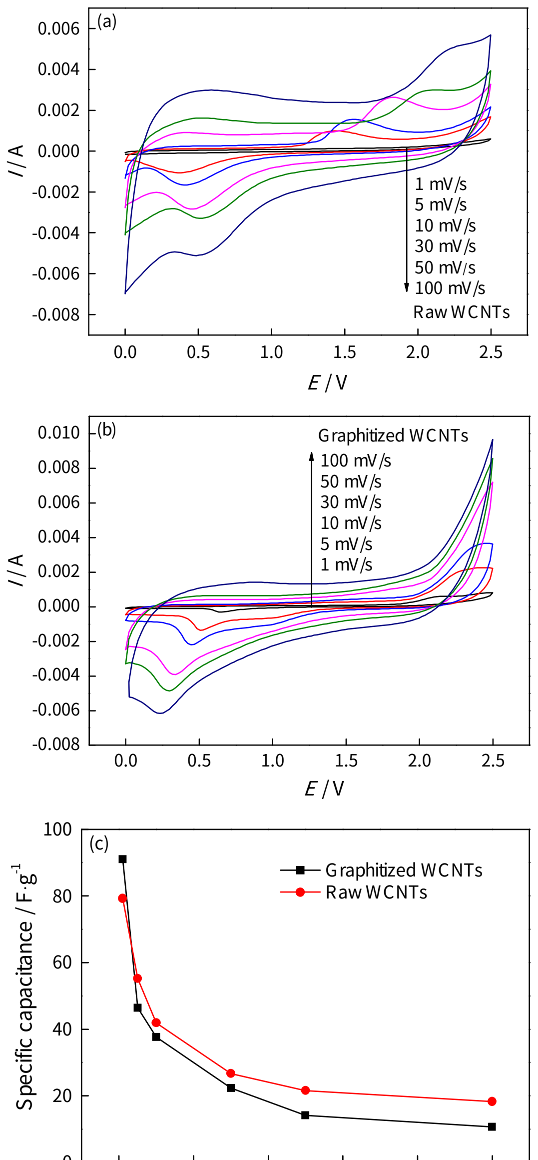
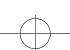


图6 石墨化处理前后WCNTs复合纸电极循环伏安曲线和不同扫描速率比容量对比

Fig.6 Cyclic voltammetry curves of raw WCNTs (a), and graphitized WCNTs (b) composite paper electrodes, Specific capacitance versus scan rate for raw WCNTs and graphitized WCNTs composite paper electrodes (c)



电极的比容量可以通过公式算得:

$$C_{sp}=\frac{4\int_{U_1}^{U_2}i(U)\mathrm{d}U}{(U_2-U_1)Mv} \tag{1}$$

其中 U_1和 U_2是扫描的起始电压和截止电压, $i(U)$是电流, $\int_{U_1}^{U_2}i(U)\mathrm{d}U$ 是整个循环伏安的扫描面积, M是活性物质的总质量, v 是扫描速率, 在扫描速率为 1 mV/s, 石墨化 WCNTs 复合纸电极的比容量达到 90 F/g, 非石墨化电极比容量在 80 F/g, 随着扫描速率的增加, 石墨化 WCNTs 电极比容量下降得更快, 这是由于石墨化 WCNTs 的比表面积下降造成的[11], 比表面积由石墨化前的 25 m^2/g 到石墨化后的 21 m^2/g。

2.7 恒流充放电

图 7a, b 分别为非石墨化与石墨化 WCNTs 复合纸电极恒流充放电曲线, 电流密度分别为 100 mA/g、200 mA/g、400 mA/g 、800 mA/g, 图 7a 中显示充放电曲线三角形非常明显, 表现出良好的循环性能以及优良的双电层特性。由图 7b 可知, WCNTs 经过石墨化处理, 结晶度提高, 导电性提升, 电子运动更好, WCNTs 复合纸电导率由石墨化前 14.1 S/m 到石墨化后的 325.1 S/m, 具有更长的放电时间。电容器的比电容可以通过充放电曲线得到, 公式为

$$C_{\mathrm{sp}}=2I/m(\mathrm{d}V/\mathrm{d}t) \tag{2}$$

其中 I代表放电电流, m为单个极片活性物质质量, $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$是除去 IR 降的放电曲线的斜率。图 7c 为非石墨化与石墨化 WCNTs 复合纸电极在不同电流密度下比容量的对比, 可以发现, 石墨化 WCNTs 复合纸电极可以经受住更高的电流密度, 在 800 mA/g 时, 比容量还可以保留在 24 F/g, 而未石墨化处理的 WCNTs 复合纸电极比容量为 11.4 F/g, 同时与文献中报道[18]的在有机电解液中, 电流密度为 100 mA/g 时, 比容量为 18 F/g, 石墨化的 WCNTs 复合纸电极比容量有提升。

2.8 比能量和比功率

图 8 为非石墨化与石墨化 WCNTs 复合纸电极比能量和比功率图, 其计算公式为

$$E_{\mathrm{sp}}=C_{\mathrm{sp}}V^2/2 \tag{3}$$

$$P_{\mathrm{sp}}=E_{\mathrm{sp}}/t \tag{4}$$

其中 C_{sp}表示比电容根据恒流充放电曲线计算得到, V表示充电电压, t表示放电时间, 在电流密度为 800 mA/g 时, 石墨化的 WCNTs 复合纸电极比能量达到 21.3 Wh/kg, 比功率为 2.1 kW/kg。

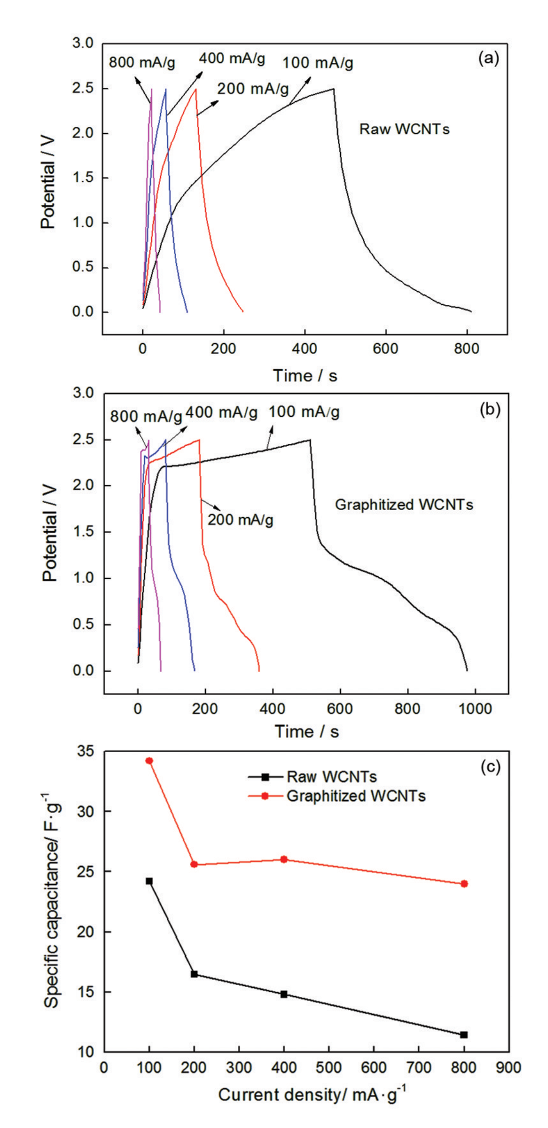


图 7　石墨化前后 WCNTs 复合纸电极恒流充放电和不同电流密度下比容量对比

Fig.7　Galvanostatic charge/discharge curves of raw WCNTs (a), and graphitized WCNTs (b) composite paper electrodes, specific capacitance versus current density for raw WCNTs and graphitized WCNTs composite paper electrodes (c)

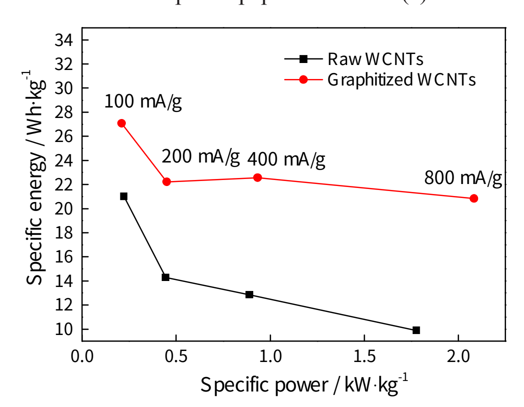


图 8　石墨化处理前后 WCNTs 复合纸电极比能量与比功率

Fig.8　Ragone plot for raw WCNTs and graphitized WCNTs composite paper electrodes at different current density from 100 mA/g to 800 mA/g

3 结 论

1. 通过CVD法合成WCNTs, 该碳纳米管呈直线状, 经石墨化处理后, 碳纳米管的结晶度提高, 去除了金属催化剂颗粒以及无定形碳, 达到了纯化的效果, 碳纳米管的导电性增强, 但碳纳米管的比表面积减少。

2. 在扫描速率为1 mV/s时, WCNTs复合纸电极的比容量达到90 F/g, 同时经石墨化处理, WCNTs复合纸电极经受得住更高的电流密度, 在电流密度为800 mA/g时, 比电容保持在24 F/g, 比能量和比功率分别是21.3 Wh/kg和2.1 kW/kg, 电容器表现出良好的性能。

参 考 文 献

1 B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York Springer Science & Business Media, 2013)p.11

2 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, **354**(6348), 56(1991)

3 J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, Appl. Phys. A, **69**(3), 255(1999)

4 B. I. Yakobson, P. Avouris, *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes* (Berlin, Springer Berlin Heidelberg, 2001) p.287

5 R. S. Ruoff, D. C. Lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, Carbon, **33**(7), 925(1995)

6 T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, Nature, **354**(6586), 54(1996)

7 HE Tianbing, HU Renwei, HE Xiaolei, LI Peiyong, Progress in research on carbon nanotube reinforced metal matrix composites, J . Mater. Eng., **43**(10), 91(2015)
(何天兵, 胡仁伟, 何晓磊, 李沛勇, 碳纳米管增强金属基复合材料的研究进展, 材料工程, **43**(10), 91(2015))

8 LIU Gu, WANG Liuying, CHEN Jianliang, WANG Wei, WU Yongfa, Progress in research on carbon nanotubes microware absorbers, J. Mater. Eng., **43**(1), 104(2015)
(刘 顾, 汪刘应, 程建良, 王 炜, 吴永发, 碳纳米管吸波材料研究进展, 材料工程, **43**(1), 10(2015))

9 P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, Carbon, **46**(15), 2003(2008)

10 S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD, Physica E, **37**(1), 58(2007)

11 LI Chensha, CAO Maosheng, HU Xiaoqing, LU Weizhe, LI Zhi, LIANG Ji, LIU Haitao, QIU Chengjun, ZHANG Jingdong, High temperature graphitizing carbon nanotube, carbon nanotube, Aeronautical Manufacturing Technology, (3), 37(2003)
(李辰砂, 曹茂盛, 胡晓清, 卢伟哲, 李 志, 梁 吉, 刘海涛, 邱成军, 张景东, 碳纳米管粉体的高温石墨化处理, 航空制造技术, (3), 37(2003))

12 V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, Carbon, **46**(6), 833(2008)

13 M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, R. H. Baughman, A. J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, Science, **339**(6119), 535(2013)

14 Y. J. Kang, H. Chung, C. H. Han, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic- liquid- based gel electrolytes, Nanotechnol, **23**(6), 065401(2012)

15 S. Hu, R. Rajamani, X. Yu, Flexible solid-state paper based carbon nanotube supercapacitor, Appl. Phys. Lett., **100**(10), 104103(2012)

16 L. Hu, J. W. Choi, Y. Yang, S. Jeong, F. La Mantia, L. F. Cui, Y. Cui , Highly conductive paper for energy-storage devices, PNAS, **106**(51), 21490(2009)

17 Y. J. Kang, B. Kim, H. Chung, W. Kim, Fabrication and characterization of flexible and high capacitance supercapacitors based on MnO_2/CNT/papers, Synth. Met., **160**(23), 2510(2010)

18 XU Bin, WU Feng, SU Yuefeng, CAO Gaoping, CHEN Shi, YANG Yusheng, Preparation of activated carbon nanotubes and their elrctrochemical capacitive performance in organic electrolyte, Acta Chim. Sin., **65**(21), 2387(2007)
(徐 斌, 吴 锋, 苏岳锋, 曹高萍, 陈 实, 杨裕生, 活性碳纳米管的制备及其在有机电解液中的电容性能研究, 化学学报, **65**(21), 2387(2007))

